

BSI43703-205-800,
0171-1040P
Hamaya et al.
Nov. 19, 2003
2 of 3

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 2 月 9 日

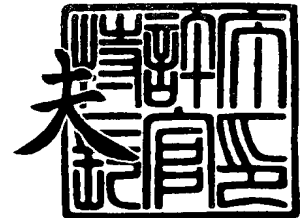
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 3 5 6 1 7 1
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 5 6 1 7 1]

出 願 人
Applicant(s): 信越化学工業株式会社

2 0 0 3 年 9 月 1 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 6 2 7 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 14570

【提出日】 平成14年12月 9日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 H01F 07/02

【発明者】

 【住所又は居所】 福井県武生市北府 2 - 1 - 5 信越化学工業株式会社
武生工場内

 【氏名】 浜谷 典明

【特許出願人】

 【識別番号】 000002060

 【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100079304

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

 【識別番号】 100114513

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 重松 沙織

【選任した代理人】

 【識別番号】 100120721

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 小林 克成

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 003207

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

【物件名】	要約書 1
【プルーフの要否】	要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 耐熱性被覆部材

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 線膨張係数が 4×10^{-6} ($1/K$) 以上の基材上に希土類元素含有酸化物が被覆されていることを特徴とする耐熱性被覆部材。

【請求項 2】 被覆層中の希土類元素酸化物が 80 重量%以上であり、他の金属酸化物が混合もしくは化合又は積層していることを特徴とする請求項 1 に記載の耐熱性被覆部材。

【請求項 3】 線膨張係数が 4×10^{-6} ($1/K$) 以上の基材上に希土類元素酸化物のみが被覆されていることを特徴とする耐熱性被覆部材。

【請求項 4】 希土類元素酸化物の組成が、Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Gd の 1 種類以上を主成分とする希土類元素の酸化物であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の耐熱性被覆部材。

【請求項 5】 被覆層の厚さが 0.02 mm 以上 0.4 mm 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の耐熱性被覆部材。

【請求項 6】 被覆層が溶射法を利用して形成されたことを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の耐熱性被覆部材。

【請求項 7】 真空、不活性雰囲気又は還元雰囲気下での粉末冶金金属、サーメット又はセラミックスの焼結に用いる請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の耐熱性被覆部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特に、真空、不活性雰囲気又は還元雰囲気下において粉末冶金金属、サーメット又はセラミックスの焼結又は熱処理を行う際に使用する耐熱性被覆部材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

一般に、粉末冶金やセラミックス等の製造工程において、焼成あるいは焼結、

更には熱処理という工程が挙げられる。この場合、製品となる試料をトレー上にセットするが、トレー材質と製品とが反応し、変形、組成ずれ、不純物の混入により製品を歩留りよく焼成や焼結ができないケースが発生する。トレーと製品とを反応させないために、例えばアルミナやイットリアなどの酸化物粉や窒化アルミ、窒化ホウ素などの窒化物粉を敷粉として用いたり、それらの酸化物粉、窒化物粉を有機溶媒と混ぜ合わせてスラリー化し、トレー上に塗布したり、噴霧したりしてトレー上に皮膜を形成し、製品との反応を防止している。しかし、敷粉やスラリーコート被膜の場合、製品の周辺に敷粉が付着したり、皮膜が基材から剥がれてしまい、1回あるいは数回毎に同様な塗布作業が必要になる。

【0003】

こうした問題を解決するため、溶射法などによりトレー表面上に緻密な溶射被膜を形成させることが提案されている（特表2000-509102号公報参照）。

【0004】

製品との反応防止という点では上記手法は有効であるが、繰り返し熱サイクルにより溶射被膜とトレー基板の熱膨張率の差により容易に被膜が剥がれるといった問題が生じる場合がある。繰り返しの熱サイクルで基板と酸化物被膜が剥がれない耐熱性、耐蝕性、耐久性、非反応性のある被覆部材が望まれている。

【0005】

【特許文献1】

特表2000-509102号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記事情を改善するためになされたもので、真空、不活性雰囲気又は還元雰囲気下で粉末冶金金属、サーメット又はセラミックスを焼結又は熱処理を行う際に、耐熱性、耐蝕性、非反応性に優れ、しかも熱サイクルで剥がれにくい耐久性のある被覆部材を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、基材の線膨張係数が 4×10^{-6} ($1/K$) 以上の基材上に希土類元素含有酸化物を被覆することにより得られる耐熱性被覆部材が、特に、真空、不活性雰囲気又は還元雰囲気下で粉末冶金金属、サーメット又はセラミックスの焼結又は熱処理を行う際に、優れた耐熱性、繰り返しの熱サイクルで被膜が剥がれにくい耐久性、製品との非反応性を与えることを知見し、本発明をなすに至った。

【0008】

従って、本発明は、下記の耐熱性被覆部材を提供する。

(1) 線膨張係数が 4×10^{-6} ($1/K$) 以上の基材上に希土類元素含有酸化物が被覆されていることを特徴とする耐熱性被覆部材。

(2) 被覆層中の希土類元素酸化物が 80 重量%以上であり、他の金属酸化物が混合もしくは化合又は積層していることを特徴とする (1) に記載の耐熱性被覆部材。

(3) 線膨張係数が 4×10^{-6} ($1/K$) 以上の基材上に希土類元素酸化物のみが被覆されていることを特徴とする耐熱性被覆部材。

(4) 希土類元素酸化物の組成が、Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Gd の 1 種類以上を主成分とする希土類元素の酸化物であることを特徴とする (1) ~ (3) のいずれかに記載の耐熱性被覆部材。

(5) 被覆層の厚さが 0.02 mm 以上 0.4 mm 以下であることを特徴とする (1) ~ (4) のいずれかに記載の耐熱性被覆部材。

(6) 被覆層が溶射法を利用して形成されたことを特徴とする (1) ~ (5) のいずれかに記載の耐熱性被覆部材。

(7) 真空、不活性雰囲気又は還元雰囲気下での粉末冶金金属、サーメット又はセラミックスの焼結に用いる (1) ~ (6) のいずれかに記載の耐熱性被覆部材。

【0009】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明の耐熱性被覆部材は、基材を希土類元素含有酸化物層で被覆してなるものである。

【0 0 1 0】

本発明の耐熱性被覆部材は、特に、真空、不活性雰囲気又は還元雰囲気下で、製品となる粉末冶金金属、サーメット又はセラミックスの焼結又は熱処理を行う際に使用されるが、製品の熱処理温度や焼結温度、雰囲気等によって、被覆酸化物と基材の組み合わせを変えて、最適化する必要がある。この場合、本発明の被覆部材は、とりわけ、金属の溶解ルツボや各種複合酸化物を製造・焼結するための治具として有効であり、例えばセッター（敷板）、サヤ、トレイ、焼成こう鉢、金型といった部材及び装置が挙げられる。

【0 0 1 1】

これらの粉末冶金金属、サーメット、セラミックスの焼結又は熱処理において使用される耐熱性、耐蝕性、耐久性のある部材を形成するための基材として、本発明では線膨張係数が 4×10^{-6} (1/K) 以上の基材を用いるものである。好ましくは $4 \times 10^{-6} \sim 50 \times 10^{-6}$ (1/K)、更に好ましくは $4 \times 10^{-6} \sim 20 \times 10^{-6}$ (1/K) の基材を用いる。ここで、線膨張係数は一般に知られている固体の熱膨張係数のことで、 $\alpha = (1/L_0) \times (dL/dt)$ によって与えられる。但し、 L_0 は 0℃における長さ、 L は t ℃における長さである。なお、本発明の線膨張係数は 20～100℃での平均測定値を意味する。

【0 0 1 2】

粉末冶金製品、サーメットやセラミックス製品との反応を防止する保護皮膜として有効な希土類元素含有酸化物の 20～400℃での線膨張係数は、一般には $4 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-6}$ (1/K) である。これらの希土類元素含有酸化物を溶射法により基板上に被膜を形成した場合、基板の線膨張係数を上記希土類元素含有酸化物皮膜の線膨張係数と同等かそれ以上にすることが重要である。そうすることで熱サイクルにより剥がれが発生しづらくなる。一般に溶射法でいわれているアンカー効果力によるものである。

【0 0 1 3】

被膜よりも線膨張係数の高い基材を選ぶことにより、アンカー効果力を高めることができる。但し、粉末冶金製品、サーメットやセラミックス製品の焼成、焼結温度、熱処理温度や雰囲気等により、基材の融点、耐雰囲気等の問題があり、

使用される基材種は限定される場合がある。

【0014】

たとえば、一般に 1400～1600℃の真空雰囲気下で使用されている基材としてカーボンが挙げられる。カーボン基材は低密度であるため、軽量で、しかも強度が強く、加工性がよいため、焼成用基板として広く用いられている。このカーボンを被覆酸化物の基材として用いる場合、線膨張係数が 4×10^{-6} (1/K) 以上の基材を用いることが好ましい。線膨張係数が 4×10^{-6} (1/K) 未満の場合には、アンカー効果力が弱くなり、1400℃以上の高温において熱サイクルにより溶射被膜の剥がれが発生しやすくなるので好ましくない。

【0015】

カーボン基材の線膨張係数は、カーボン基材の密度、カーボン基材を構成する 1 次粒子の粒径や結晶性と密接な関係があり、基材密度が大きくても、その基材を構成する 1 次粒子径や結晶性の違いにより熱膨張率は変化する。そのため、単に高密度のカーボン基材を選定しても、その線膨張係数が 4×10^{-6} (1/K) 未満だとアンカー効果力が弱くなり、1400℃以上の高温において、熱サイクルにより溶射被膜の剥がれが発生しやすくなるので好ましくない。

【0016】

また、YAG等の透光性セラミックスを焼結する場合には、1500～1800℃で、真空、不活性雰囲気又は弱い還元雰囲気下で処理するが、このように高温のために、基材物質と被覆酸化物との反応、及び被覆酸化物と製品との反応が起こりやすくなるので、基材物質と被覆酸化物との反応、及び被覆酸化物と製品との反応が共に起こりにくい組み合わせを選定することが重要である。特に1500℃以上になると、Alや希土類元素は、基材にカーボンを用いると、真空や還元雰囲気では炭化物になりやすい場合があるので、このような条件下では、基材としてMo, Ta, Wを用いて、被覆酸化物に希土類元素酸化物を組み合わせた被覆形成治具を用いることが好ましい。

【0017】

なお、基材の密度は、 1.5 g/cm^3 以上、特に $1.7 \sim 2.0 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましい。

【0 0 1 8】

本発明の被覆部材は、上述した基材を被覆酸化物として希土類元素含有酸化物で被覆したものである。

【0 0 1 9】

ここで、本発明で用いる希土類元素含有酸化物は、原子番号 5 7 ～ 7 1 までの希土類元素から選ばれる希土類元素の酸化物である。この場合、L a ～ T b までの軽希土類、中希土類酸化物を主成分に用いると、該酸化物は 1 5 0 0 ℃ 以下の条件下で結晶構造の転移温度があるため、転移によって皮膜が脆くなり、剥離して製品や装置を汚染したり、カーボンとの反応性が高い場合があるので、上記希土類元素の中でも D y, H o, E r, T m, Y b, L u, G d から選ばれる少なくとも 1 種類以上の希土類元素の酸化物で被覆されることが好ましく、更には E r, T m, Y b, L u, G d の酸化物を用いることが好ましい。

【0 0 2 0】

希土類元素の酸化物のほかに 2 0 重量％以下、より好ましくは 1 8 重量％以下の割合で 3 A 族～ 8 族から選ばれる金属の酸化物を混合又は化合あるいは積層しても構わない。更に好ましくは、A l, S i, Z r, F e, T i, M n, V, 及び Y から選ばれる少なくとも 1 種類以上の金属の酸化物を用いてもよい。

また、被覆酸化物は、希土類元素の酸化物のみから形成してもよい。

用いる酸化物の粒径は平均粒径 1 0 ～ 7 0 μ m の希土類元素含有酸化物粒子がよく、上記の基材にアルゴン等の不活性雰囲気下でプラズマ溶射又はフレイム溶射して本発明の被覆部材を製造することが好ましい。なお、必要により、溶射する前に、基材表面にブラスト処理等の表面加工を施してもよい。

【0 0 2 1】

被覆する希土類元素含有酸化物の厚さは、0. 0 2 mm 以上 0. 4 mm 以下がよい。好ましくは 0. 1 mm 以上 0. 2 mm 以下が望ましい。0. 0 2 mm 未満では、繰り返し使用した場合に、基材と焼結物質が反応する可能性がある。0. 4 mm を超えると、被覆酸化物膜内で熱衝撃により酸化物が剥離し、製品を汚染するおそれが生じる。

【0 0 2 2】

このようにして得られた耐熱性被覆部材を用いて、粉末冶金等の金属やセラミックスを 1 8 0 0 ℃ 以下、更に好ましく 5 0 0 ~ 1 7 0 0 ℃ で 1 ~ 5 0 時間、加熱処理又は焼結することがよく、雰囲気は真空、不活性雰囲気又は還元雰囲気下であるのがよい。

【 0 0 2 3 】

金属、セラミックスとしては焼結又は熱処理して得られるものであればよく、C r 合金、M o 合金、炭化タングステン、炭化珪素、窒化珪素、ホウ化チタン、希土類－アルミニウム複合酸化物、希土類－遷移金属合金、チタン合金、希土類酸化物、希土類複合酸化物等が挙げられ、特に炭化タングステン、希土類酸化物、希土類－アルミニウム複合酸化物、希土類－遷移金属合金の製造において、本発明の治具等の被覆部材は有効である。具体的には、Y A G 等の透磁性セラミックスや炭化タングステン等の超硬材、焼結磁石に用いる S m - C o 系合金、N d - F e - B 系合金、S m - F e - N 系合金の製造や焼結磁歪材に用いる T b - D y - F e 系合金や焼結蓄冷材に用いる E r - N i 系合金の製造において、本発明の治具等の被覆部材は有効である。

【 0 0 2 4 】

なお、不活性雰囲気としては、例えば A r 又は N₂ ガス雰囲気であり、還元雰囲気としては水素ガス等である。

【 0 0 2 5 】

【発明の効果】

本発明の耐熱性被覆部材は、耐熱性、耐蝕性、非反応性が良好で、熱サイクルによる被膜の剥がれが起りにくく、耐久性に優れ、真空、不活性雰囲気又は還元雰囲気下での金属又はセラミックスを焼結又は熱処理するのに有効に用いられるものである。

【 0 0 2 6 】

【実施例】

以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【 0 0 2 7 】

[実施例、比較例]

表1に示すように熱膨張率の異なるカーボン、モリブデン金属、タンタル金属、タングステン金属、アルミ金属、ステンレス金属、母材、酸化物セラミックスである焼結アルミナ、焼結イットリア母材を準備した。各母材を加工して、 $50 \times 50 \times 5$ mmの形状の基材とし、表面をブラストで荒らした後、希土類元素含有酸化物粒子をアルゴン／水素でプラズマ溶射することにより、膜厚み $200 \mu\text{m}$ の溶射被覆部材を得た。

【0028】

ここで、表1に示した基材の熱膨張率は、 $3 \times 3 \times 15$ mmの角状試料片を作製した後、熱機械分析装置TMA8310（理学電機）を用いて不活性雰囲気中で示差膨張方式により測定した値である。なお、この数値は、 $20 \sim 100^\circ\text{C}$ 間の平均線膨張係数値である。

【0029】

実施例7では、 Yb_2O_3 粉と Zr_2O_3 粉を Yb_2O_3 と Zr_2O_3 の重量比率で80重量%：20重量%で混合した粉を溶射粉とした。また、実施例8では、 Yb_2O_3 と Al_2O_3 が90重量%：10重量%で化合した溶射粉を用いて溶射を実施した。更に、実施例9では、 Yb_2O_3 粉で $100 \mu\text{m}$ の溶射皮膜を形成した後、その皮膜上に Y_2O_3 溶射皮膜を $100 \mu\text{m}$ 形成した。

【0030】

基板の熱膨張率の異なるこれらの溶射被覆部材をカーボンヒーター炉内にセットし、真空引き後、 800°C まで窒素雰囲気下で $400^\circ\text{C}/\text{hr}$ で昇温し、その後、真空引きを行い、 10^{-2} torr の真空雰囲気下、所定の温度まで $400^\circ\text{C}/\text{hr}$ の速度で昇温した。一定時間保持した後、加熱を切り、 1000°C でアルゴンガスを導入して $500^\circ\text{C}/\text{hr}$ の速度で常温付近まで冷却した。この熱試験を10回繰り返した。この熱試験サイクル時の基材からの溶射皮膜の剥がれ状態を100倍率の顕微鏡を用いて観察した。その結果を表2に示す。

【0031】

【表 1】

	溶射皮膜組成	基板材質	基板密度 (g/cm ³)	基板線膨張率 (1/K)
実施例 1	Er ₂ O ₃	C	1.70	4.2×10 ⁻⁶
実施例 2	Er ₂ O ₃	C	1.75	5.2×10 ⁻⁶
実施例 3	Er ₂ O ₃	C	1.82	6×10 ⁻⁶
実施例 4	Yb ₂ O ₃	C	1.70	4.2×10 ⁻⁶
実施例 5	Yb ₂ O ₃	C	1.75	5.2×10 ⁻⁶
実施例 6	Yb ₂ O ₃	C	1.82	6×10 ⁻⁶
実施例 7	Yb ₂ O ₃ +Zr ₂ O ₃ (80 重量%:20 重量%)	C	1.82	6×10 ⁻⁶
実施例 8	Yb ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃ (90 重量%:10 重量%)	C	1.70	4.2×10 ⁻⁶
実施例 9	Yb ₂ O ₃ 下/Y ₂ O ₃ 上 100 μm 下/100 μm 上	C	1.75	5.2×10 ⁻⁶
実施例 10	Yb ₂ O ₃	Mo	10.2	5.3×10 ⁻⁶
実施例 11	Yb ₂ O ₃	Ta	16.6	6.3×10 ⁻⁶
実施例 12	Yb ₂ O ₃	W	19.1	4.5×10 ⁻⁶
実施例 13	Yb ₂ O ₃	Al	2.7	23.1×10 ⁻⁶
実施例 14	Yb ₂ O ₃	ステンレス	8.2	14.7×10 ⁻⁶
実施例 15	Yb ₂ O ₃	焼結Al ₂ O ₃	3.97	8.6×10 ⁻⁶
実施例 16	Yb ₂ O ₃	焼結 Y ₂ O ₃	4.50	9.3×10 ⁻⁶
比較例 1	Er ₂ O ₃	C	1.74	1.5×10 ⁻⁶
比較例 2	Yb ₂ O ₃	C	1.74	1.5×10 ⁻⁶
比較例 3	Yb ₂ O ₃	C	1.60	2.5×10 ⁻⁶

【0032】

【表 2】

	試験温度 (°C)	保持時間 (hr)	1 回目	2 回目	3 回目	4 回目	5 回目	6 回目	7 回目	8 回目	9 回目	10 回目	10 回の熱サイ クル試験による 剥がれ性観察 結果
実施例 1	1400	4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	剥がれなし
実施例 2	1400	4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	剥がれなし
実施例 3	1400	4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	剥がれなし
実施例 4	1500	4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	剥がれなし
実施例 5	1500	4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	剥がれなし
実施例 6	1500	4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	剥がれなし
実施例 7	1500	4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	剥がれなし
実施例 8	1500	4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	剥がれなし
実施例 9	1500	4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	剥がれなし
実施例 10	1600	4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	剥がれなし
実施例 11	1600	4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	剥がれなし
実施例 12	1600	4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	剥がれなし
実施例 13	500	4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	剥がれなし
実施例 14	900	4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	剥がれなし
実施例 15	1400	4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	剥がれなし
実施例 16	1500	4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	剥がれなし
比較例 1	1400	4	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	3回目に 剥がれ発生
比較例 2	1500	4	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	6回目に 剥がれ発生
比較例 3	1500	4	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	9回目に 剥がれ発生

【0033】

実施例 1～16 の溶射被覆部材は、真空雰囲気下カーボンヒータ炉で 10 回の熱サイクル試験で剥がれがなく、熱試験前と外観上変化はなかった。一方、比較

例 1 ～ 3 の被覆部材は 1 0 回の熱サイクル試験中に皮膜に剥がれが発生した。熱膨張率が 4×10^{-6} (1 / K) 以上の溶射基材は熱サイクルによる皮膜の剥がれが起りにくく、耐久性の向上が計れた。

【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 線膨張係数が 4×10^{-6} (1/K) 以上の基材上に希土類元素含有酸化物が被覆されていることを特徴とする耐熱性被覆部材。

【効果】 本発明の耐熱性被覆部材は、耐熱性、耐蝕性、非反応性が良好で、熱サイクルによる被膜の剥がれが起りにくく、耐久性に優れ、真空、不活性雰囲気又は還元雰囲気下での金属又はセラミックスを焼結又は熱処理するのに有効に用いられるものである。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 5 6 1 7 1

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 6 0]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号

氏 名

信越化学工業株式会社